Die photochemische durch Brom und Chlor sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Willy Franke

aus Wiesbaden

1938

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen

1. Gutachter: Professor Dr. S c h u m a c h e r.

2. Gutachter: Professor Dr. R a j e w s k y.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1938.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

INHALT.

I. Teil: Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan.

II. Teil: Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546401_0019

Teil I.

Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan.

Oxydationsreaktionen[1]), die unter dem Einfluß des Lichtes verlaufen, lassen sich generell in drei Klassen einteilen. Rechnet man zur ersten Klasse alle die Reaktionen, bei denen das Licht vom Sauerstoff absorbiert wird, dann zählt man zweckmäßig zur zweiten Gruppe diejenigen, bei denen das zu oxydierende Molekül selbst das Licht absorbiert. In die dritte Gruppe reiht man schließlich alle die Reaktionen ein, bei denen das Licht von einer fremden nicht zum eigentlichen Reaktionssystem gehörenden Molekülart aufgenommen wird. Diesen Stoff bezeichnet man dann als Sensibilisator und die Reaktionen als „sensibilisierte Reaktionen". In allen den Fällen, in denen der Sensibilisator am Ende der Reaktion noch unverändert vorhanden ist, kann man die sensibilisierten Reaktionen zu den katalytischen rechnen. Sie gehören dann in das Gebiet der homogenen Katalyse.

Die erste Gruppe der genannten Oxydationen tritt an Bedeutung gegenüber den beiden anderen zurück. Das ist dadurch bedingt, daß der Sauerstoff erst bei sehr kurzen Wellenlängen genügend stark absorbiert, um irgendwelche Reaktionen in größerem Umfange ablaufen zu lassen. Die Hauptabsorption des Sauerstoffes liegt im Schumannultraviolett bei etwa 1800 Å. Ein Arbeiten in diesem Gebiet ist mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, da die Intensität der handelsüblichen Lichtquellen hier nur sehr schwach ist, so daß man gezwungen ist, besonders kon-

[1]) Schumacher, Z. f. Elektrochem. **42** (1936) 522; Z. f. angew. Chem. **50** (1937) 483.

struierte Lampen oder einen kondensierten Funken zu benutzen. Dazu muß man entweder ohne jede oder mit Flußspatoptik arbeiten und das Reaktionsgefäß mit einem Flußspat- oder sehr dünnen Quarzfenster versehen.

Bei den Reaktionen der zweiten und dritten Klasse hat man zum mindesten prinzipiell diese Schwierigkeit nicht. Da die sensibilisierten Reaktionen sowohl vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkt aus gesehen — auch in der Natur treten sensibilisierte Reaktionen nicht selten auf — einen wichtigen und interessanten Typus darstellen, so sind in den letzten Jahren eine größere Anzahl dieser Reaktionen quantitativ untersucht worden. Genannt seien nur die folgenden: Die photochemische Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff mit Chlor als Sensibilisator[1a]), die photochemische Phosgenbildung aus Chloroform, Sauerstoff und Chlor[2]), die photochemische Trichloracetylchloridbildung aus Tetrachloräthylen, Sauerstoff und Chlor[3]), die photochemische Oxydation von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid[4]) und die chlorsensibilisierte Oxydation von Trichloräthylen zu Dichloracetylchlorid[5]).

Die Reaktionen sind durchweg in der Gasphase, einige von ihnen jedoch auch in Lösung untersucht worden. So wurde z. B. die Oxydation von Chloroform[6]), die von Trichlorbrommethan[7]) und die von Tetrabrommethan[8]) in Lösung von Tetrachlorkohlen-

---

[1a]) H-J. Schumacher, Z. f. Phys. Chem. 129 (1927) 241; H-J. Schumacher und G. Stieger, Z. f. Phys. Chem. (B) **13** (1931) 169.

[2]) H-J. Schumacher und K. L. Wolff, Z. f. Phys. Chem. (B) **26** (1934) 453.

[3]) J. A. Leermakers und B. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. **54** (1933) 4648.

[4]) W. Brenschede und H-J. Schumacher, Z. f. Phys. Chem. (A) **177** (1936) 245.

[5]) K. L. Müller und H-J. Schumacher, Z. f. Phys. Chem. (B) **37** (1937) 365.

[6]) A. T. Chapman, J. Am. Chem. Soc. **56** (1934) 818.

[7]) W. Noddack, Z. f. Elektrochem. **27** (1921) 359; H. Grüß, Z. f. Elektrochem. **29** (1923) 144.

[8]) W. Koblitz, H. Meißner und H-J. Schumacher, Ber. dt. chem. Ges. **70** (1937) 1080.

stoff untersucht. Die Reaktionen in Lösung zeigen häufig einen etwas anderen Verlauf als die entsprechenden Gasreaktionen. Vor allem ist die Quantenausbeute oft viel kleiner[9]). So wurde von Chapman[6]) für die Oxydation von Chloroform bei 40° C eine Quantenausbeute zwischen eins und zwei gefunden, während die Reaktion im Gas mit einer solchen von 250 Molekülen/$h\nu$ verläuft. Ebenso wurde bei der Phosgenbildung aus Trichlorbrommethan eine Quantenausbeute von 0,9 und bei der Oxydation von Tetrabrommethan eine maximale Quantenausbeute von 1 gefunden. Bei den Reaktionen in Lösung hat man es daher im Gegensatz zum Gaszustand, wo es sich im allgemeinen um Kettenreaktionen mit offener Folge handelt, häufig mit Kettenreaktionen mit geschlossener Folge zu tun.

Es ist bisher nicht gelungen, den Verlauf dieser Oxydationsreaktionen bis in alle Einzelheiten aufzuklären. Man kann jedoch wenigstens im Prinzip einen Mechanismus angeben, der in seinen Grundzügen für alle diese Reaktionen gilt[1]). Als Beispiel für eine Reaktion im Gasraum sei der Ablauf der Chloroformoxydation angeführt:

1.	Cl_2	$+ h\nu$	$=$	Cl	$+ Cl$
2.	$CHCl_3$	$+ Cl$	$=$	CCl_3	$+ HCl$
3.	CCl_3	$+ O_2$	$\rightarrowtail$	P	
4.	P	$+$	$\rightarrowtail$	$COCl_2$	$+ K$
5.	K	$+ CHCl_3$	$\rightarrowtail$	CCl_3	$+ X$
6.	K	$+ Z$	$\rightarrowtail$	$^1/_2Cl_2$	$+ Y$

In diesem Schema bedeutet P ein Peroxyd und K einen Kettenträger, der ähnlich wie die Chloratome die Kette weiterführen kann. X, Y, Z sind unbekannte Moleküle, deren Kenntnis für den Reaktionsablauf nicht wesentlich ist. Der Pfeil deutet an, daß der Verlauf der betreffenden Reaktion im einzelnen nicht bekannt ist. Das Auftreten eines Peroxydes als Zwischenprodukt kann als ziemlich wahrscheinlich angesehen werden, da ein direkter Nachweis in einigen Fällen gelungen ist[4]).

---

[9]) J. Franck und E. Rabinowitch, Trans. Farad. Soc. 30 (1934) 120.

Auch bei den Reaktionen in Lösung liegen die Verhältnisse ähnlich, z. B. muß man für die Bromphosgenbildung aus Tetrabromkohlenstoff nachstehende Reaktionsfolge annehmen, um zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz zu gelangen:

1. $Br_2 + h\nu = Br + Br$
2. $CBr_4 + Br = CBr_3 + Br_2$
3. $CBr_3 + O_2 \rightarrow P$
4. $2\,P \rightarrow COBr_2 + CBr_4 + {}^3/_2O_2$
5. $CBr_3 + Br_2 = CBr_4 + Br$
6. $Br \rightarrow {}^1/_2Br_2$

Um zu einer genaueren Kenntnis dieser photochemischen Oxydationsreaktionen zu gelangen, ist es nötig, neues insbesondere quantitatives Material zu erhalten.

Im folgenden wird über die sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan in der Gasphase berichtet. Wie bereits erwähnt, ist die durch belichtetes Brom sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff schon früher untersucht worden. Weiter wurde die photochemische Chlorierung von CCl_3Br im Gaszustand gemessen[10]). Sie verläuft nach der Bruttogleichung:

$$CCl_3Br + Cl_2 = CCl_4 + BrCl$$

mit einer Quantenausbeute von etwa 20 Molekülen/$h\nu$ bei einer Temperatur von 30° C, einem CCl_3Br-Druck von 20 mm Hg und einem Cl_2-Druck von 95 mm Hg.

Nach den allgemeinen Erfahrungen, die man mit solchen Chlorierungen gemacht hat[11]), war zu erwarten, daß auch in diesem Falle schon geringe Mengen Sauerstoff die Chlorierung praktisch unterdrücken und an deren Stelle eine sensibilisierte Oxydation einsetzen würde. Das traf auch tatsächlich zu. Zunächst wurde Brom als Sensibilisator gewählt, später wurde auch die chlorsensibilisierte Reaktion untersucht.

---

[10]) H. G. Vesper und G. K. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. **56**, (1934) 1455.

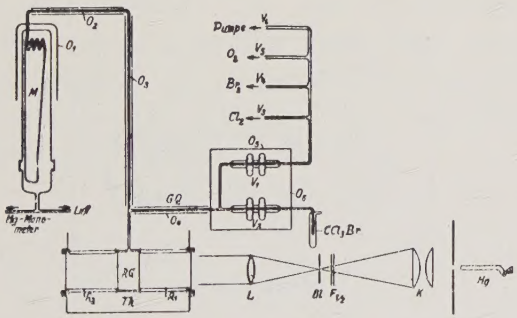
[11]) H-J. Schumacher, Z. f. angew. Chem. **49**, (1936) 613.

Die Apparatur.

Aus Vorversuchen folgte, daß die Oxydation des Trichlorbrommethans nach der Brutto-Gleichung

$$2\,CCl_3Br + O_2 = 2\,COCl_2 + Cl_2 + Br_2$$

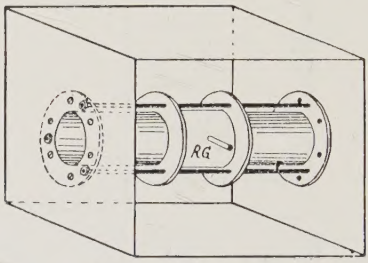
verläuft, daß also bezogen auf CCl_3Br eine Druckzunahme von 50% erfolgt. Der Reaktionsverlauf konnte dementsprechend durch Druckmessungen verfolgt werden. Zu berücksichtigen war, daß das Trichlorbrommethan bei Zimmertemperatur nur einen Dampfdruck von etwa 20 mm Hg hat und daß die Reaktion wahrscheinlich sehr empfindlich gegen Verunreinigungen sein würde. Diesen Gesichtspunkten mußte beim Bau der Apparatur Rechnung getragen werden. Daher wurden Glasventile verwendet und um Kondensation zu vermeiden, wurden Reaktionsgefäß, Manometer, die Zuleitungen und die abschließenden Glasventile geheizt.



Figur I.

In Figur I ist das vereinfachte Schema der Apparatur wiedergegeben. Als Reaktionsgefäß (RG) diente ein solches aus Quarz von 3 cm Länge und 7,5 cm Durchmesser (Inhalt 123 cm^3 einschließlich Zuleitungen) mit planen, aufgeschmolzenen Stirnwänden. Eine Kapillare führte zum Quarzspiralmanometer M, dessen Hülle aus durchsichtigem Quarz bestand. In Höhe der Zeiger des Manometers waren vorne und hinten plane Platten aufgeschmolzen, so daß die Spitzen gut beobachtet werden konnten. Ein T-Stück führte über ein Quarz-Glasübergangsstück (GQ) zu

den Ventilen (V_1 und V_2). V_2 schloß gegen das Vorratsgefäß des CCl_3Br ab, V_1 gegen die Pumpe und die übrige Apparatur. Der obere Teil der Manometerhülse, die Zuleitungen zum Reaktionsgefäß und zu den Ventilen V_2 und V_1 und diese selbst wurden durch elektrische Öfen (O_1 bis O_5) auf die erforderliche Temperatur gebracht. Das Reaktionsgefäß RG befand sich in einem hartgelöteten, durch Asbestplatten wärmeisolierten Messingkasten, der vorne und hinten Öffnungen von 6,5 cm Durchmesser hatte. Auf diese Öffnungen waren im Innern mit Flanschen versehene Röhren (R_1 und R_2) aufgesetzt, die über eine Gummidichtung durch Schrauben an der Thermostatenwand befestigt waren. Zwischen den beiden Flanschen befand sich das Reaktionsgefäß ebenfalls mit Gummidichtung versehen. Durch leichtes Anziehen von drei durchgehenden Schrauben wurde das ganze System (Fig. 2) zusammengedrückt, so daß es gegen heißes Wasser und heißes



Figur II.

Paraffinöl absolut dicht war. Auf die Öffnungen vorne und hinten im Thermostaten waren, um Wärmeströmungen zu vermeiden, Glasplatten aufgesetzt. Die Röhren (R_1 und R_2) waren innen, um Lichtreflexion zu vermeiden, geschwärzt worden.

Die Thermostatenflüssigkeit wurde elektrisch geheizt und gerührt und die Temperatur mit einem Regulator auf $\pm$ $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten.

Belichtet wurde mit einer Quarzquecksilberlampe von Heraeus Hanau, die in end on-Stellung brannte (125 V, 2,8 A). Das

Licht passierte die Schottfilter BG 12 und GG 3 und wurde durch ein System von Linsen und Blenden weitgehend parallel gemacht. Die Filter sonderten aus dem Hg-Spektrum die Wellenlänge 4358 Å aus. Es wurde stets bei praktisch 100%iger Absorption gearbeitet. Im Verlaufe der Reaktion entstehen Chlor und Bromchlorid. Die Extinktionskoeffizienten der 3 absorbierenden Stoffe sind $\alpha_{Br_2} = 6{,}8$; $\alpha_{Cl_2} = 0{,}07$; $\alpha_{BrCl} = 1{,}2$. Der Unterschied in den Extinktionskoeffizienten ist so groß, daß die Absorption des Chlors stets zu vernachlässigen ist und die Absorption des Bromchlorids bei unseren Versuchsbedingungen ebenfalls ohne Bedeutung war.

Um den nicht monochromatischen Anteil des Lichtes berücksichtigen zu können — es waren einige Prozent ultrarotes Licht vorhanden — wurde die Lichtabsorption bei verschiedenen Bromdrucken für die einzelnen Versuche mit der Thermosäule gemessen und das Verhältnis $\frac{J_{abs}}{J_o}$ aus der so gewonnenen Kurve bestimmt. Die Reflexionsverluste waren dabei selbstverständlich berückscihtigt worden. Es wurde gefunden, daß bereits 100 mm Brom das Licht der Wellenlänge 4358 Å total absorbieren (bei einer Reaktionsgefäßlänge von 3 cm).

Die Gase.

Das verwendete Brom war reinstes Produkt von Merck und wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation über P_2O_5, im Hochvakuum gereinigt und in einer Falle aufbewahrt.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 30%iger Kalilauge entwickelt, vom Wasserstoff durch Überleiten über erhitzten Palladiumasbest befreit und über konzentrierter Schwefelsäure in einem Gasometer aufbewahrt.

Das Trichlorbrommethan wurde durch Behandeln von Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumbromid bei Zimmertemperatur dargestellt und wie bei Vesper und Rollefson[10]) beschrieben, gereinigt und destilliert.

Die Versuche.

Wie bereits erwähnt, verläuft die bromsensibilisierte Oxydation des Trichlorbrommethans nach der Bruttogleichung:

$$2\,CCl_3Br + O_2 = 2\,COCl_2 + Cl_2 + Br_2.$$

Der Beweis, daß diese Gleichung zutrifft, wurde durch Bestimmung des Enddruckes und durch Analyse der Reaktionsprodukte geführt. Im folgenden ist das Ergebnis einer solchen Bestimmung angegeben:

Versuch 50. CCl_3Br = 99,4 mm; Br_2 = 101,1 mm; O_2 = 98,0 mm; T = 110°.

Es wurde eine Druckzunahme von $+\Sigma\Delta p$ = 49,5 mm gemessen. Zu erwarten waren demnach 99 mm Halogen und 99 mm Phosgen. Zur Analyse wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, die dann unter Kaliumjodidlösung aufgebrochen wurde. Die Titration des ausgeschiedenen Jods ergab nach Abzug des als Sensibilisator zugesetzten Broms die Menge des entstehenden freien Halogens. Dann wurde Jodat zugesetzt und das ausgeschiedene Jod abermals mit Thiosulfat titriert und so die Säure gefunden, deren Menge dann auf $COCl_2$ umgerechnet wurde. Es wurden so 96,1 mm Halogen und 101,1 mm $COCl_2$ gefunden, in befriedigender Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten.

Um nun das Geschwindigkeitsgesetz, nach dem die Reaktion verläuft, zu finden, wurde eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, in denen alle wesentlichen Größen in systematischer Weise variiert wurden. In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in °C, $\Sigma\Delta t$ die Summe der Belichtungszeiten in Minuten, $\Delta p/\Delta t$ die Reaktionsgeschwindigkeit in mm Hg/Min, p_{total} den Gesamtdruck, CCl_3Br, Br_2, O_2, N_2 usw. die Drucke der betreffenden Substanzen in mm Hg bei Versuchstemperatur. $QA_{ges.}$ ist die experimentell gefundene, $QA_{ber.}$ die nach einer später angegebenen Gleichung berechnete Quantenausbeute.

a). Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von CCl_3Br.

Der Anfangsdruck des CCl_3Br wurde im Verhältnis 1 : 30 variiert. Da die Reaktion bis zu 80% Umsatz durchgemessen wurde, so konnten noch Messungen verglichen werden, die sich in der CCl_3Br-Konzentration um den Faktor 30 unterschieden. Es schien zunächst so, als ob die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus dem CCl_3Br-Druck verliefe, da sich die Versuchsergebnisse im Gebiet von etwa 20—50 mm CCl_3Br annähernd durch ein solches Gesetz darstellen ließen. Bei hohen CCl_3Br-Konzentrationen jedoch wird der Einfluß des CCl_3Br auf die Reaktionsgeschwindigkeit geringer als man bei Gültigkeit des $\sqrt{CCl_3Br}$-Gesetzes erwarten sollte, so daß man dazu geführt wird, eine Abhängigkeit von der Form $\frac{[CCl_3Br]}{k+[CCl_3Br]}$ anzunehmen. Eine solche Gleichung verlangt, da die Konstante k, wie sich herausstellte, den Wert 41 besitzt im Druckgebiet um $\sim$ 40 mm ungefähre Gültigkeit des Wurzelgesetzes, darüber, bei sehr hohen CCl_3Br-Drucken nahezu Unabhängigkeit von der CCl_3Br-Konzentration und darunter, bei verschwindend kleinen CCl_3Br-Drucken Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[CCl_3Br]^1$. Da später außerdem gefunden wurde, daß die Quantenausbeute 4 ein oberer Grenzwert ist, so nimmt obiger Ausdruck schließlich die Form $\frac{4\,[CCl_3Br]}{k+[CCl_3Br]}$ an.

Versuch 37. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 43{,}1$ mm; $Br_2 = 99{,}8$ mm; $O_2 = 348{,}7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	491,6	——	——	——
15	494,8	2,13	0,83	0,88
30	497,6	1,87	0,73	0,80
50	500,9	1,65	0,65	0,71
70	503,9	1,50	0,59	0,59
95	507,0	1,24	0,49	0,46
120	509,4	0,96	0,35	0,32
∞	512,4	——	——	——

Versuch 43. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 98{,}8$ mm; $Br_2 = 100{,}6$ mm; $O_2 = 343{,}7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	543,1	——	——	——
11	546,8	3,36	1,32	1,31
24	551,1	3,31	1,30	1,26
38	555,4	3,07	1,20	1,21
53	559,8	2,94	1,15	1,15
68	564,0	2,80	1,10	1,08
85	568,3	2,53	0,99	1,01
92	571,8	2,06	0,81	0,92
111	575,8	2,10	0,82	0,83
∞	592,0	——	——	——

Versuch 40. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 177{,}9$ mm; $Br_2 = 101{,}1$ mm; $O_2 = 387{,}5$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	666,5	——	——	——
10	670,5	4,00	1,57	1,55
21	674,8	3,91	1,53	1,53
35	680,1	3,79	1,49	1,51
49	685,4	3,78	1,48	1,48
64	690,9	3,67	1,44	1,45
80	696,6	3,56	1,40	1,41
96	702,1	3,44	1,35	1,37
113	707,7	3,30	1,29	1,32
131	713,4	3,17	1,24	1,26
151	719,4	3,00	1,18	1,19
169	724,6	2,89	1,13	1,12
188	729,6	2,63	1,03	1,03
212	735,2	2,34	0,92	0,92
∞	753,0	——	——	——

Versuch 94. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 14{,}3$ mm;

$Br_2 = 100{,}8$ mm; $O_2 = 243{,}1$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	358,2	——
18	360,3	1,17
43	362,9	1,04
80	364,9	0,52
∞	365,3	——

Versuch 96. $T = 110^0$
$CCl_3Br = 399{,}1$ mm;
$Br_2 = 98{,}9$ mm; $O_2 = 230{,}8$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	728,8	——
5	731,0	4,40
12	733,9	4,14
22	737,7	3,80

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Versuche 94 und 96 ist 3,76. Wenn die Reaktion von der Wurzel des CCl_3Br-Druckes abhinge, müßte dieses Verhältnis 5,75 sein. Die Abweichung liegt weit außerhalb der Fehlergrenze. Da die CCl_3Br-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in der Form

$$\frac{4\,[CCl_3Br]}{k+[CCl_3Br]}$$

darstellbar ist, wobei k, wie schon erwähnt, eine geeignet gewählte Konstante ist, auf deren nähere Bedeutung später eingegangen wird, so erhält man mit $k = 41$ für die Versuche 94 und 96 ein Verhältnis der Geschwindigkeiten von 3,95 in guter Uebereinstimmung mit dem gefundenen Wert 3,76.

b). Der Einfluß des Broms und des Sauerstoffs.

Es zeigte sich, daß, wenn Brom und Wasserstoff jedes für sich in mäßigen Grenzen variiert wurden, dies nur von geringem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit war.

Versuch 50. $T = 110^0$
$CCl_3Br = 101{,}1$ mm; $Br_2 = 99{,}5$ mm; $O_2 = 98{,}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	298,5	——	——	——
15	302,9	2,94	1,15	1,12
30	307,1	2,80	1,10	1,06
47	311,2	2,41	0,95	1,00
65	315,3	2,28	0,90	0,93
86	319,7	2,09	0,82	0,86
109	324,0	1,87	0,73	0,77
136	328,7	1,74	0,68	0,66
171	333,1	1,26	0,48	0,55
211	337,6	1,17	0,45	0,43
∞	348,0	——	——	——

Versuch 43. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 98{,}8$ mm; $Br_2 = 100{,}6$ mm; $O_2 = 343{,}7$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	543,1	——	——	——
11	546,8	3,36	1,32	1,31
24	551,1	3,31	1,30	1,26
38	555,4	3,07	1,20	1,21
53	559,8	2,94	1,15	1,15
68	564,0	2,80	1,10	1,08
85	568,3	2,53	0,99	1,01
92	571,8	2,06	0,81	0,92
111	575,8	2,10	0,82	0,83
∞	592,0	——	——	——

Bei diesen Versuchen ist der Sauerstoff im Verhältnis ~1 : 3 variiert.

Den Einfluß des Broms zeigen die Versuche 35 und 37.

Versuch 37. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 43{,}1$ mm; $Br_2 = 99{,}8$ mm; $O_2 = 348{,}7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	491,6	——	——	——
15	494,8	2,13	0,83	0,88
30	497,6	1,87	0,73	0,80
50	500,9	1,65	0,65	0,71
70	503,9	1,50	0,59	0,59
95	507,0	1,24	0,49	0,46
120	509,4	0,96	0,35	0,32
∞	512,4	——	——	——

Versuch 35. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 44{,}0$ mm; $Br_2 = 193{,}4$ mm; $O_2 = 349{,}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	486,9	——	——	——
15	489,9	2,00	0,78	0,82
35	493,3	1,70	0,67	0,73
55	496,4	1,55	0,61	0,64
80	499,7	1,32	0,52	0,53
110	502,8	1,03	0,40	0,41
∞	507,9	——	——	——

Das Brom wurde hier im Verhältnis ~1 : 2 variiert.

Bei starker Aenderung des Verhältnisses $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ ist jedoch ein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bemerken und zwar in der Weise, daß für große Werte von $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ eine Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird. Dies zeigen die Versuche 53, 54 und 55, bei denen das Verhältnis $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ im ganzen wie $\sim 1 : 16$ variiert wurde, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von 2,87 auf 1,24 sinkt.

Versuch 53. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 61{,}6$ mm; $Br_2 = 210{,}8$ mm; $O_2 = 50{,}4$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	322,8	——	——	——
25	325,9	1,24	0,49	0,51
55	329,4	1,17	0,46	0,45
90	332,7	0,94	0,37	0,38
130	336,1	0,84	0,33	0,32
180	339,9	0,76	0,30	0,25
240	343,7	0,63	0,25	0,18
300	346,3	0,43	0,17	0,12
370	348,4	0,30	0,12	0,08
∞	352,2	——	——	——

Versuch 54. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 63{,}7$ mm; $Br_2 = 210{,}5$ mm; $O_2 = 200{,}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	474,8	——	——	——
17	478,3	2,06	0,81	0,88
36	482,0	1,95	0,76	0,82
55	485,3	1,74	0,68	0,74
75	488,5	1,60	0,63	0,67
99	491,9	1,42	0,56	0,59
129	495,4	1,17	0,46	0,49
166	498,7	0,89	0,35	0,39
207	501,4	0,67	0,26	0,28
∞	505,8	——	——	——

Versuch 55. T = 110°

CCl_3Br = 79,0 mm; Br_2 = 102,1 mm; O_2 = 393,0 mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	574,1	——	——	——
15	578,4	2,87	1,13	1,20
30	582,4	2,67	1,05	1,14
48	586,4	2,22	0,87	1,08
68	590,4	2,00	0,78	1,00
90	594,1	1,68	0,66	0,92
116	598,2	1,58	0,62	0,82
144	602,3	1,46	0,57	0,69
174	606,1	1,27	0,50	0,54
210	609,6	0,97	0,38	0,37
∞	612,9	——	——	——

Der Einfluß von CCl_3Br, Br_2 und O_2 wird demnach durch einen Ausdruck von der Form

$$\frac{4\,[CCl_3Br]}{k+k'\,\frac{[Br_2]}{[O_2]}+[CCl_3Br]}$$

dargestellt.

c). Der Einfluß der Lichtintensität.

Um den Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen, wurde bei einigen Versuchen die Intensität der Quecksilberlampe mit Hilfe einer Drahtgitterblende auf ein Drittel geschwächt.

Versuch 36. T = 110°
mit Blende

CCl_3Br = 43,2 mm; Br_2 = 100,2 mm; O_2 = 347,8 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	491,2	——	——	——
35	494,0	0,80	0,31	0,29
75	496,8	0,70	0,27	0,27
120	499,6	0,62	0,24	0,24
171	502,4	0,55	0,21	0,21
226	504,8	0,44	0,17	0,18
300	507,6	0,38	0,15	0,14
∞	512,2	——	——	——

Versuch 37. T = 110°

CCl_3Br = 43,1 mm; Br_2 = 99,8 mm; O_2 = 348,7 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	491,6	——	——	——
15	494,8	2,13	0,83	0,88
30	497,6	1,87	0,73	0,80
50	500,9	1,65	0,65	0,71
70	503,9	1,50	0,59	0,59
95	507,0	1,24	0,49	0,46
120	509,4	0,96	0,35	0,32
∞	512,4	——	——	——

Die Versuche ergeben eindeutig, daß J_{abs} mit der ersten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

d). Der Einfluß der Reaktionsprodukte und des Bromchlorids.

Um festzustellen, ob die Reaktionsprodukte insbesondere das gebildete Phosgen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, wurde zu den Reaktionsprodukten eines Versuches neues Trichlorbrommethan und Sauerstoff gegeben. Es zeigte sich, daß $COCl_2$ ohne Einfluß ist.

Versuch 41. T = 110°

CCl_3Br = 112,6 mm; Br_2 = 100,2 mm; O_2 = 99,0 mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$		$^1/_2 QA_{ber.}$	
0	298,2	——	——		——	
12	302,1	3,25	1,25		1,18	
27	306,5	2,94	1,13		1,13	
45	311,2	2,61	1,00		1,07	
65	315,9	2,35	0,90		1,00	
88	321,0	2,22	0,85		0,92	
112	327,2	2,58	0,99	0,81	0,81	0,76
136	331,2	1,67	0,64		0,70	
166	336,2	1,67	0,64		0,59	
196	340,3	1,37	0,53		0,47	
∞	354,5	——	——		——	

Versuch 42. $T = 110^0$

CCl_3Br = 70,9 mm; O_2 = 67,1 mm; Br_2 wie Versuch 41 und Reaktionsprodukte von Versuch 41.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	492,5	——	——	——
15	495,8	2,20	0,86	0,91
35	499,9	2,05	0,80	0,86
55	503,7	1,90	0,75	0,77
76	507,4	1,78	0,70	0,69
104	511,4	1,43	0,56	0,59
136	515,6	1,31	0,51	0,48
175	519,8	0,92	0,36	0,35
∞	526,4	——	——	——

Die beiden nächsten Versuche 97 und 98 zeigen, daß Bromchlorid die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflußt, im Gegensatz zur chlorsensibilisierten Reaktion, wo es eine hemmende Wirkung hat.

Versuch 97. $T = 110^0$

CCl_3Br=45,4 mm; Br_2=99,1 mm; O_2=344,0 mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	488,5	——
14	490,8	1,64
32	493,6	1,55
55	496,9	1,43
83	500,7	1,36
118	504,6	1,11
∞	511,0	——

Versuch 98. $T = 110^0$

BrCl = 17,6 mm (berechnet)
CCl_3Br = 45,4 mm;
Br_2 = 110,8 mm;
Cl_2=10,3 mm; O_2=342,8 mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	509,3	——
14	511,6	1,64
32	514,4	1,55
55	517,8	1,48
83	521,4	1,29
∞	531,8	——

e). Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Versuche mit Stickstoffzusatz zeigten keine merkliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber denen ohne dieses indifferente Zusatzgas. Die Versuche zeigen gleichzeitig, daß auch hier die Reaktion proportional J^1_{abs} verläuft.

Versuch 31. T = 110°

CCl_3Br=41,1 mm; Br_2=102,4 mm; O_2=55,4 mm; N_2=291,6 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	486,2	——	——	——
20	489,1	1,45	0,56	0,56
45	492,4	1,32	0,51	0,48
75	496,0	1,20	0,46	0,38
110	498,2	0,77	0,29	0,28
150	500,8	0,65	0,25	0,19
∞	506,6	——	——	——

Versuch 32. T = 110°

mit Blende

CCl_3Br=41,6 mm; Br_2= 102,2 mm; O_2=55,3 mm; N_2=291,6 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	486,5	——	——	——
55	488,8	0,42	0,16	0,19
120	491,4	0,40	0,15	0,17
200	494,3	0,36	0,14	0,14
280	497,0	0,34	0,13	0,12
315	500,2	0,92*	0,36*	——
360	502,9	0,60*	0,23*	——
∞	507,1	——	——	——

* ohne Blende

f). Die Quantenausbeute.

Versuch 37. T = 110°

CCl_3 = 43,1 mm; Br_2 = 99,8 mm; O_2 = 348,7 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	491,6	——	——	——
15	494,8	2,13	0,83	0,88
30	497,6	1,87	0,73	0,80
50	500,9	1,65	0,65	0,71
70	503,9	1,50	0,59	0,59
95	507,0	1,24	0,49	0,46
120	509,4	0,96	0,35	0,32
∞	512,4	——	——	——

Versuch 40. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 177{,}9$ mm; $Br_2 = 101{,}1$ mm; $O_2 = 387{,}5$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	666,5	——	——	——
10	670,5	4,00	1,57	1,55
21	674,8	3,91	1,53	1,53
35	680,1	3,79	1,49	1,51
49	685,4	3,78	1,48	1,48
64	690,9	3,67	1,44	1,45
80	696,6	3,56	1,40	1,41
96	702,1	3,44	1,35	1,37
113	707,7	3,30	1,29	1,32
131	713,4	3,17	1,24	1,26
151	719,4	3,00	1,18	1,19
169	724,6	2,89	1,13	1,12
188	729,6	2,63	1,03	1,03
212	735,2	2,34	0,92	0,82
∞	753,0	——	——	——

Versuch 46. $T = 130^0$

$CCl_3Br = 237{,}2$ mm; $Br_2 = 96{,}0$ mm; $O_2 = 196{,}5$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	529,7	——	——	——
7	533,1	4,85	1,80	1,68
18	538,1	4,55	1,69	1,67
29	543,0	4,45	1,65	1,65
41	548,3	4,41	1,63	1,63
53	553,5	4,33	1,60	1,60
65	558,5	4,17	1,54	1,58
78	563,7	4,00	1,48	1,56
∞	647,6	——	——	——

Versuch 51. $T = 130^0$

$CCl_3Br = 313{,}7$ mm; $Br_2 = 96{,}7$ mm; $O_2 = 164{,}0$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	574,5	——	——	——
9	578,9	4,89	1,81	1,73
20	584,1	4,73	1,75	1,72
33	590,2	4,69	1,74	1,70
46	596,2	4,51	1,67	1,69
59	602,2	4,51	1,67	1,67
71	607,4	4,33	1,60	1,65

(Fortsetzung.) Versuch 51. T = 130°

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
84	613,1	4,38	1,62	1,62
98	619,3	4,43	1,64	1,59
112	625,3	4,29	1,59	1,56
127	631,5	4,13	1,53	1,53
144	638,1	3,88	1,44	1,48
161	644,5	3,77	1,40	1,43
178	650,5	3,53	1,31	1,38
195	656,6	3,59	1,33	1,32
212	662,1	3,24	1,20	1,26
∞	729,6	——	——	——

Aus den Versuchen folgt, daß die Reaktion nur eine geringe Quantenausbeute hat, insbesondere zeigen die Versuche 46 und 51, daß die Quantenausbeute 4 offenbar ein oberer Grenzwert ist, Die Quantenausbeute wird gegeben durch den Ausdruck:

$$QA_{ber.} = \frac{4\,[CCl_3Br]}{k + k' \frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}$$

g). Der Temperaturkoeffizient der Quantenausbeute.

Der Temperaturkoeffizient der Quantenausbeute wurde in dem Bereich zwischen 90—130° bestimmt. Die Änderung der Quantenausbeute mit der Temperatur ist durch die Änderung der Konstanten k in der Gleichung:

$$QA_{ber.} = \frac{4\,[CCl_3Br]}{k + k' \frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}$$

bedingt.

Versuch 48. T = 90°

CCl_3Br = 43,9 mm; Br_2 = 100,3 mm; O_2 = 348,4 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	492,6	——	——	——
20	495,4	1,87	0,76	0,74
42	498,8	1,55	0,63	0,67
66	502,0	1,33	0,54	0,58
97	505,4	1,10	0,45	0,47
137	508,9	0,88	0,36	0,35
∞	514,0	——	——	——

Versuch 37. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 43{,}1$ mm; $Br_2 = 99{,}8$ mm; $O_2 = 348{,}7$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	491,6	——	——	——
15	494,8	2,13	0,83	0,88
30	497,6	1,87	0,73	0,80
50	500,9	1,65	0,65	0,71
70	503,9	1,50	0,59	0,59
95	507,0	1,24	0,49	0,46
120	509,4	0,96	0,35	0,32
∞	512,4	——	——	——

Versuch 45. $T = 130^0$

$CCl_3Br = 44{,}9$ mm; $Br_2 = 98{,}7$ mm; $O_2 = 348{,}7$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$^1/_2 QA_{gef.}$	$^1/_2 QA_{ber.}$
0	492,3	——	——	——
12	495,6	2,75	1,02	1,06
24	498,7	2,54	0,94	0,95
40	502,4	2,31	0,86	0,84
60	506,3	1,95	0,72	0,70
82	509,7	1,54	0,57	0,54
∞	514,1	——	——	——

Für die verschiedenen Temperaturen ergaben sich für die beiden Konstanten folgende Werte:

90^0 C — — — — — — — — — $k = 60$; $k' = 33$
110^0 C — — — — — — — — — $k = 41$; $k' = 33$
130^0 C — — — — — — — — — $k = 28$; $k' = 33$.

Man sieht, daß nur k sich wesentlich mit der Temperatur ändert, während k' im Gebiet von 90—130° C konstant ist. Auf die genauere Bedeutung der beiden Konstanten k und k' und die Ursache ihrer Änderung bzw. Konstanz bei verschiedenen Temperaturen wird bei der Diskussion der Versuchsergebnisse näher einzugehen sein. Da die Quantenausbeute 4 ein oberer Grenzwert ist, muß der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur kleiner werden. Es wurde zwischen 90—110° C ein Temperaturkoeffizient von 1,10 und zwischen 110—130° C ein solcher von 1,08 für 10° Temperaturerhöhung gefunden. Der Unterschied zwischen beiden

liegt aber noch innerhalb der Fehlergrenze, da die Quantenausbeute nur auf ± 10% genau bestimmt ist. Der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 90° und 130° C ist 1,09 entsprechend einer Aktivierungsenergie von q = 2,4 kcal. Die Werte des Temperaturkoeffizienten wurden aus den auf die Zeit null extrapolierten Quantenausbeuten bestimmt.

Faßt man die Ergebnisse sämtlicher Versuche zusammen, so läßt sich die Geschwindigkeit der bromsensibilisierten Oxydation des Trichlorbrommethans durch die Gleichung darstellen:

$$-\frac{d[CCl_3Br]}{dt} = \frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4\,J_{abs}[CCl_3Br]}{k + k'\frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}$$

oder die Quantenausbeute beträgt:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} \Big/ J_{abs} = QA = \frac{4[CCl_3Br]}{k + k'\frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}$$

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Es muß nun versucht werden, die Versuchsergebnisse zu deuten, d. h. einen Reaktionsmechanismus zu finden, der zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz führt.

Die Primärreaktion ist durch das verwendete Licht gegeben:

$$1.\ Br_2 + h\nu_{4358} = Br + Br.$$

Daran schließt sich notwendigerweise eine Reaktion der Bromatome mit dem Trichlorbrommethan an, so daß sich ergibt:

$$2.\ CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2.$$

Hierauf muß eine Reaktion der CCl_3-Radikale mit Sauerstoff folgen und zwar eine ziemlich rasche Reaktion, da die Sauerstoffkonzentration nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Bei dieser Reaktion 3 bildet sich wahrscheinlich intermediär ein Peroxyd, das unter Phosgenbildung weiter zerfällt. Gleichzeitig entsteht dabei ein Kettenträger ClO:

$$3.\ CCl_3 + O_2 = CO_2Cl_3$$

$$3a.\ CO_2Cl_3 \longrightarrow COCl_2 + ClO$$

Die vorliegende Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß die Quantenausbeute den Maximalwert 4 besitzt; d. h. auf ein primär gebildetes Br-Atom kommen im Maximum 2 Moleküle Phosgen.

Im Gegensatz hierzu erhält man bei der chlorsensibilisierten Oxydation von CCl_3Br sehr hohe Quantenausbeuten (mehrere hundert Molek./$h\nu$ s. S. 41). Nimmt man an, daß bei beiden sensibilisierten Reaktionen CCl_3-Radikale entstehen, so müßten in jedem Falle die Reaktionen 3 und 3a auftreten. Um den Unterschied der Quantenausbeute zu deuten, muß man dementsprechend verlangen, daß bei Gegenwart von Brom bezw. Bromchlorid der Kettenträger ClO verschwindet etwa nach Reaktion 3b :

$$3b.\ ClO + Br_2 = BrO + BrCl$$

Während ClO unter Bildung eines Kettenträgers mit CCl_3Br reagieren kann :

$$ClO + CClBr_3 = COCl_2 + BrCl + Cl$$

muß man von BrO verlangen, daß es bei Reaktion mit CCl_3Br ein Molekül Phosgen liefert ohne Bildung eines Kettenträgers. Ein möglicher Weg hierzu wären die Reaktionen 3c und 3d:

$$3c.\ CCl_3Br + BrO = COCl_3 + Br_2$$

$$3d.\ 2\,COCl_3 = 2\,COCl_2 + Cl_2$$

Ferner kann ein hemmender Einfluß des Broms dadurch hervorgerufen werden, daß in gewissem Ausmaß eine Rückreaktion der CCl_3-Radikale mit Brom zu CCl_3Br erfolgt :

$$4.\ CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br.$$

Da Br außer durch Reaktion 2 noch nach Reaktion 5 verbraucht wird, so kommt Reaktion 4 einer Hemmung durch Brom gleich.

Da gefunden wurde, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional J^1_{abs} verläuft, so muß die Reaktionsfolge durch eine Reaktion 1. Ordnung ihren Abschluß finden. Da der Kettenträger der Reaktionsfolge das Br-Atom ist, so folgt daraus, daß diese Reaktion in einer Rekombination der Bromatome an der Gefäßwand bestehen muß:

$$5.\ Br \xrightarrow[Wand]{} {}^1/_2Br_2.$$

Rechnet man diesen Reaktionsmechanismus durch, so folgt zunächst, da das Reaktionsprodukt Phosgen sich nur nach Reaktion 3 u. 3d bildet :

$$\text{I.} \quad \frac{d\,[COCl_2]}{dt} = 2\,k_3[CCl_3][O_2]$$

Im stationären Zustand, der praktisch sofort nach Beginn der Reaktion erreicht wird, gilt:

$$\text{II.} \quad \frac{d\,[CCl_3]}{dt} = k_2\,[CCl_3Br][Br] - k_3\,[CCl_3][O_2] - k_4\,[CCl_3][Br_2] = 0$$

$$\text{III.} \quad \frac{d\,[Br]}{dt} = 2\,J_{abs} + k_4\,[CCl_3][Br_2] - k_2\,[CCl_3Br][Br] - k_5\,[Br] = 0$$

Es gilt nun die Konzentration des CCl_3-Radikals, die in der obigen Gleichung I für die Bildung des Phosgens auftritt mit Hilfe der Gleichungen II und III durch die bekannten Größen $[CCl_3Br]$, $[Br_2]$, $[O_2]$ und J_{abs} zu ersetzen.

Dazu werden zunächst die beiden Gleichungen II und III addiert

$$k_2\,[Br][CCl_3Br] = k_3\,[CCl_3][O_2] + k_4\,[CCl_3][Br_2]$$
$$2\,J_{abs} + k_4\,[CCl_3][Br_2] = k_2\,[CCl_3Br][Br] + k_5[Br]$$
$$2\,J_{abs} - k_3\,[CCl_3][O_2] = k_5\,[Br]$$

daraus erhält man für die Bromatomkonzentration:

$$[Br] = \frac{2\,J_{abs} - k_3\,[CCl_3][O_2]}{k_5}$$

andererseits ergibt sich aus Gleichung III für [Br]:

$$[Br] = \frac{2\,J_{abs} + k_4\,[CCl_3][Br_2]}{k_5 + k_2\,[CCl_3Br]}$$

durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für [Br] folgt:

$$\frac{2\,J_{abs} - k_3\,[CCl_3][O_2]}{k_5} = \frac{2\,J_{abs} + k_4\,[CCl_3][Br_2]}{k_5 + k_2\,[CCl_3Br]}$$

Hieraus kann man die Konzentration des $[CCl_3]$ berechnen und erhält:

$$[CCl_3] = \frac{2\ J_{abs}\ k_2\ [CCl_3Br]}{k_4\ k_5\ [Br_2] + k_3\ k_5\ [O_2] + k_2\ k_3\ [CCl_3Br][O_2]}$$

Setzt man dies in Gleichung I ein, so ergibt sich:

$$\frac{d\ [COCl_2]}{dt} = 2\,k_3\,[O_2]\,\frac{2\,k_2 \cdot J_{abs}\,[CCl_3Br]}{k_4\,k_5[Br_2] + k_3\,k_5[O_2] + k_2\,k_3\,[CCl_3Br][O_2]}$$

oder

$$\frac{d\ [COCl_2]}{dt} = \frac{4\ k_2\ J_{abs}\,[CClBr_3]}{k_5 + \frac{k_4\ k_5}{k_3}\ \frac{[Br_2]}{[O_2]} + k_2\,[CCl_3Br]}$$

dividieren wir noch durch k_2, so folgt:

$$\frac{d\ [COCl_2]}{dt} = \frac{4\ J_{abs}\,[CCl_3Br]}{\frac{k_5}{k_2} + \frac{k_4\ k_5}{k_2\ k_3}\ \frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}$$

setzen wir noch für

$$\frac{k_5}{k_2} = k \text{ und } \frac{k_4\ k_5}{k_2\ k_3} = k',\ \text{so folgt endlich:}$$

$$\frac{d\ [COCl_2]}{dt} = \frac{4\ J_{abs}\,[CCl_3Br]}{k + k'\,\frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}$$

d. h. der angegebene Mechanismus führt tatsächlich zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz.

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich nun eine Anzahl von Schlußfolgerungen ziehen, die es gestatten, bestimmte Aussagen über die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen zu machen. Was die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute anbetrifft, so wurde bereits im Versuchsteil gesagt, daß sie im wesentlichen durch eine Temperaturabhängigkeit der Konstanten k bedingt ist. Da nun k nicht als Faktor im Zähler, sondern als additives Glied

im Nenner der Gleichung für QA vorkommt, so ist es nicht ohne weiteres möglich, den Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion und die hieraus berechnete Aktivierungsenergie einer bestimmten Teilreaktion zuzuordnen. Nur wenn die übrigen Glieder gegen k nicht ins Gewicht fallen, kann man erwarten, daß der Temperaturkoeffizient von k mit dem der Gesamreaktion übereinstimmt. Das trifft aber selbst im günstigsten Falle, d. h. bei möglichst kleinen CCl_3Br-Drucken und gleichzeitig kleinem Verhältnis von $\frac{[Br_2[}{[O_2]}$ nicht zu. Man kommt jedoch zum Ziel, wenn man die Temperaturabhängigkeit von k und k' ermittelt.

Zunächst seien jetzt die einzelnen Teilreaktionen näher betrachtet. Reaktion 1 als photochemischer Primärprozeß ist eindeutig. Reaktion 2 ebenfalls. Sie sollte jedoch, da man im allgemeinen für die C-Br-Bindung eine Dissoziationsenergie von 60 kcal annimmt und die Dissoziationsenergie des Broms 45,2 kcal beträgt, mit etwa 15 kcal endotherm sein und daher eine beträchtliche Aktivierungsenergie besitzen. Aus dem experimentell gefundenen Wert der Konstanten k läßt sich nun die Differenz der Aktivierungsenergien von Reaktion 2 und 5 berechnen und damit auch eine Abschätzung der für die Reaktion 2 benötigten Aktivierungsenergie gewinnen. Die Konstante k ist nämlich der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_5}{k_2}$ und hat bei 130° C den Wert 28 und bei 90° den Wert 60. Daraus folgt für die Differenz der beiden Aktivierungsenergien $q_2 - q_5 = 5{,}5$ kcal. Da man für Reaktion 5 annehmen darf, daß sie keine Aktivierungsenergie besitzt, so kommen diese 5,5 kcal als Minimalwert der Reaktion 2 zu. Man sieht hieraus bereits, daß das aus dem Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion berechnete q von 2,4 kcal nicht mit der aus der Temperaturabhängigkeit von k bestimmten Aktivierungsenergie übereinstimmt. Aus der Tatsache, daß Reaktion 2 nur eine Aktivierungsenergie von 5,5 kcal benötigt, folgt, daß für die Abtrennung des Bromatoms aus dem CCl_3Br-Molekül bereits eine Energie von weniger als 51 kcal genügen muß. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Koblitz, Meißner und Schumacher[9])

bei der Untersuchung der bromsensibilisierten Oxydation des Tetrabromkohlenstoffs in Lösung von CCl_4. Bei diesen vollkommen halogenierten Methanderivaten kann man die Erniedrigung der Abtrennungsarbeit für das erste Bomatom auf eine gegenseitige Abstoßung der vier Halogenatome zurückführen.

Bei den Reaktionen 3 und 4, den Reaktionen der CCl_3-Radikale mit Sauerstoff und Brom, handelt es sich um 2 miteinander konkurrierende Reaktionen. Da die Konstante $k' = k \cdot \frac{k_4}{k_3}$ für alle drei untersuchte Temperaturen gleich 33 gefunden wurde und $k = \frac{k_5}{k_2}$ mit steigender Temperatur von 60 bei 90° auf 28 bei 130° C fällt, muß diese Änderung gerade durch ein gleich starkes Anwachsen von $\frac{k_4}{k_3}$ kompensiert werden, d. h. die Differenz der Aktivierungsenergien von Reaktion 4 und 3 ist gleich der Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionen 2 und 5. Reaktion 4 besitzt demnach eine um 5,5 kcal größere Aktivierungsenergie als Reaktion 3. Für Reaktion 3 wird man nun als Reaktion des CCl_3-Radikals mit Sauerstoff keine oder höchstens eine Aktivierungsenergie von 1—2 kcal anzunehmen haben. Man kann daher der Reaktion 4 eine Aktivierungsenergie von etwa 5—7 kcal zuschreiben. Reaktion 4 wird also im allgemeinen langsamer verlaufen als Reaktion 3 und der Einfluß des Broms auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist größer als der des Sauerstoffs. Mit steigender Temperatur ändern sich diese Verhältnisse solange, bis beide Reaktionen gleichschnell verlaufen. Das ist bereits bei 130° der Fall, denn hier ist $\frac{k_4}{k_3}$ ungefähr gleich eins. Daraus folgt, daß Reaktion 3 einen sterischen Faktor von $\alpha \sim 10^{-3}$ besitzen muß.

Als letztes wäre noch die Reaktion des Kettenabbruches 5 zu besprechen. Im Reaktionsschema wurde angegeben, daß die Bromatome an die Wand diffundieren und dort rekombinieren. Wäre die Diffusion der die Geschwindigkeit bestimmende Prozeß, so sollte die Gesamtreaktion druckabhängig sein und zwar durch Erhöhung des Druckes beschleunigt werden; denn hoher Druck

verlangsamt die Diffusion und dementsprechend auch den Kettenabbruch, während die Bromatomkonzentration steigt. Wie aus den Versuchen insbesondere denen mit Stickstoffzusatz zu ersehen ist, konnte experimentell kein Druckeinfluß gefunden werden. Das läßt sich in folgender Weise erklären: Bei unseren Versuchen war die eingestrahlte Lichtintensität sehr hoch, außerdem hatte das Reaktionsgefäß ein kleines Volumen. Durch die einfallende große Energie erfolgte eine Erwärmung der Gase und es ist damit zu rechnen, daß auch Temperaturdifferenzen auftraten. Die reagierenden Gase waren infolgedessen nicht im Zustand völliger Ruhe, sondern durch Konvektion war eine Rührung eingetreten. Hierdurch wurde eine nahezu im ganzen Gefäß konstante Bromatomkonzentration aufrecht erhalten. Die Diffusion an die Wand war daher nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang für den Kettenabbruch, sondern die Zahl der Stöße der Bromatome mit der Wand, die in diesem Falle lediglich durch die Anzahl der Bromatome bedingt ist.

Teil II.

Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan.

Im ersten Teile meiner Arbeit wurde über die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation des Trichlorbrommethans berichtet. Es schien im Anschluß daran von Interesse, auch die chlorsensibilisierte Reaktion zu untersuchen, da Chlor im allgemeinen viel öfter bei solchen Reaktionen als Sensibilisator dient und dadurch auch ein Vergleich zweier gleicher Reaktionen mit verschiedenen Sensibilisatoren ermöglicht wurde. Zu einem solchen Vergleich wäre es an sich natürlich nötig gewesen, bei beiden Reaktionen mit Licht derselben Wellenlänge zu arbeiten, da der Ablauf einer photochemischen Reaktion auch durch diesen Faktor beeinflußt werden kann. Um jedoch einfache konstante Absorptionsverhältnisse zu haben, konnte diese Forderung nicht erfüllt werden. Außerdem zeigte sich durch einige Versuche bei der Wellenlänge 4358 Å im wesentlichen der gleiche Reaktionsverlauf der chlorsensibilisierten Reaktion wie bei der schließlich verwendeten Wellenlänge 3130 Å. Diese Wellenlänge wurde deshalb als besonders günstig gefunden, weil hier die Extinktionskoeffizienten von Bromchlorid und Brom gegenüber dem des Chlors nicht ins Gewicht fallen. Brom absorbiert bei 3130 Å überhaupt nicht, der Extinktionskoeffizient des BrCl ist nur $\alpha_{BrCl} \sim 0{,}2$, dagegen der des Chlors $\alpha_{Cl_2} = 2{,}48$. Die Verhältnisse lagen daher hier sehr günstig, so daß bei praktisch 100%iger Absorption des einfallenden Lichtes durch Chlor gearbeitet werden konnte. Bei Benutzung der Wellenlänge 3130 Å mußte natürlich eine Quarzoptik verwandt werden, ebenso war die Platte, die sich

zur Verhütung von Wärmeströmungen vorn auf der Thermostatenöffnung befand (siehe Zeichnung im 1. Teil) aus Uviolglas. Die hintere Glaswand des Thermostaten wurde bei Energiemessungen, bei denen sich die Thermosäule hinter dem Thermostaten befand, ganz fortgelassen. Belichtet wurde wieder mit einer Quarzquecksilberlampe, die mit 2,9 A bei 130 V belastet wurde. Als Filter diente eine Küvette bestehend aus einer Uviolglasplatte und einem Schottfilter UG 2 von je 1 mm Dicke. In dieser Küvette war eine 1 cm dicke Schicht einer $\frac{1}{2000}$ molaren Kaliumchromatlösung. Da ein gewisser Anteil nicht monochromatisches besonders ultrarotes Licht vorhanden war, mußte eine Absorptionskurve des Chlors für die Wellenlänge 3130 Å aufgenommen werden. Daraus wurde ersehen, daß bei einem Druck von 130 mm Chlor im Reaktionsgefäß schon über 95% des Lichtes der Wellenlänge 3130 Å absorbiert wurden. Es wurde ferner festgestellt, daß Brom auch von dem nichtmonochromatischen Anteil nichts absorbierte, während die Absorption des Bromchlorids bei 120 mm BrCl erst 6,5% von J_0 betrug, so daß dessen Absorption bei den Versuchen stets zu vernachlässigen war, da immer nur beträchtlich kleinere BrCl-Mengen vorhanden waren.

Im übrigen war die Apparatur die gleiche, wie sie im ersten Teil beschrieben wurde.

Die Gase.

Trichlorbrommethan, Brom und Sauerstoff wurden, wie auf Seite 11 angegeben, dargestellt und gereinigt.

Das zu den Versuchen verwandte Chlor wurde einer Bombe entnommen, durch 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und dann in einem System von 3 Fallen mit flüssiger Luft kondensiert. Hierauf wurde es mehrmals von -80^0 auf -110^0 unter ständigem Pumpen destilliert und zuletzt in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufbewahrt.

Die Versuche.

Es war von vorneherein sehr wahrscheinlich, daß die chlorsensibilisierte Oxydation des Trichlorbrommethan nach derselben

Bruttogleichung verlaufen würde wie die bromsensibilisierte Reaktion. Das konnte auch durch Bestimmung des Enddruckes und Analyse der Reaktionsprodukte bestätigt werden. Im Reaktionsverlauf und der Geschwindigkeitsgleichung zeigten sich jedoch charakteristische Unterschiede.

a). Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der CCl_3Br-Konzentration.

Typisch für die chlorsensibilisierte Oxydation war zunächst die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn eines Versuches außerordentlich stark abfiel, was, wie sich später herausstellte, auf einen hemmenden Einfluß des im Verlauf der Reaktion gebildeten Bromchlorids zurückzuführen war. Die Geschwindigkeiten der einzelnen Versuche konnten daher nur schwer miteinander verglichen werden. Aus diesem Grunde wurde $\Delta p/\Delta t$ graphisch auf die Zeit null extrapoliert. Trotzdem hierbei $\log \Delta p/\Delta t$ gegen $\Sigma \Delta t$ aufgetragen wurde, wiesen die erhaltenen Kurven noch beträchtliche Krümmungen auf, so daß die Extrapolation auf die Anfangsgeschwindigkeit mit einer gewissen Unsicherheit verknüpft war. Indessen reichte die Genauigkeit dieser Methode zum Vergleich der Versuche aus.

Um den Einfluß des CCl_3Br auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen, wurden Versuche mit wechselnden CCl_3Br-Drucken gemacht. Die Bezeichnungen in den folgenden Tabellen sind dieselben wie im ersten Teil.

Versuch 82. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 45{,}3$ mm;
$Cl_2 = 133{,}3$ mm;
$O_2 = 345{,}9$ mm

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	524,5	——
2	526,6	10,5
7	529,4	5,60
15	532,0	3,25
25	534,0	2,00

Versuch 76. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 91{,}5$ mm;
$Cl_2 = 132{,}3$ mm;
$O_2 = 345{,}1$ mm

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	568,9	——
7	575,8	9,86
22	581,8	4,00
44	587,7	2,68
74	592,9	1,73

Fortsetzung von Versuch 82.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
40	536,2	1,47
65	538,6	0,96
101	541,3	0,75
152	543,9	0,51
∞	546,2	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 15{,}5$

Fortsetzung von Versuch 76.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
119	598,0	1,13
174	602,2	0,76
284	606,7	0,41
∞	611,6	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 20{,}9$

Versuch 81. $T = 110^0$
$CCl_3Br = 137{,}6$ mm;
$Cl_2 = 131{,}6$ mm;
$O_2 = 343{,}7$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	612,9	——
1	615,0	21,0
2,5	617,3	15,3
6	620,0	7,71
11	623,0	6,00
18	625,8	4,00
30	630,4	3,83
48	635,2	2,67
73	640,6	2,16
108	645,7	1,46
153	651,0	1,18
212	656,3	0,90
∞	676,1	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 28{,}8$

Die Versuche schienen eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit $\sqrt{CCl_3Br}$ zu zeigen. Nimmt man die Anfangsgeschwindigkeit von Versuch 82 als Bezugsgrundlage, so errechnen sich für die Versuche 76 und 81, falls die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus dem CCl_3Br-Druck verläuft Anfangsgeschwindigkeiten von $\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 21{,}8$ bezw. $\Delta p/\Delta t \cdot 10$

= 26,8. Damit ist gezeigt, daß die Reaktion tatsächlich nach dem Wurzelgesetz verläuft.

b). Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der absorbierten Lichtintensität.

Durch Versuche mit einer in den Strahlengang gebrachten Drahtgitterblende, die die Lichtintensität auf $^1/_3$ schwächte, konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Wurzel des absorbierten Lichtes abhängt.

Versuch 72. T = 110°

CCl_3Br = 45,5 mm;
Cl_2 = 131,5 mm;
O_2 = 345,9 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	522,9	——
6	527,9	8,33
16	531,4	3,50
37	535,7	2,05
64	539,1	1,26
100	541,9	0,78
∞	545,6	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 13{,}3$

Versuch 61. T = 110° mit Blende

CCl_3Br = 45,1 mm;
Cl_2 = 100,6 mm;
O_2 = 347,3 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	493,0	——
10	497,0	4,00
32	500,5	1,59
72	504,1	0,90
122	507,1	0,60
192	510,0	0,41
∞	514,7	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 7{,}59$

Wenn die Reaktion proportional der Wurzel des absorbierten Lichtes verläuft, so muß die Anfangsgeschwindigkeit von Versuch 72: $7{,}59 \sqrt{0{,}304} = 13{,}2$ sein, während 13,3 gefunden wurde.

c). Der Einfluß des Chlors und des Sauerstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Versuche bei verschiedenen Chlordrucken ergaben, daß Cl_2 die Anfangsgeschwindigkeit nicht beeinflußt.

Versuch 82. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 45{,}3$ mm;
$Cl_2 = 133{,}3$ mm;
$O_2 = 345{,}9$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	524,5	——
2	526,6	10,5
7	529,4	5,60
15	532,0	3,25
25	534,0	2,00
40	536,2	1,47
65	538,6	0,96
101	541,3	0,75
152	543,9	0,51
∞	546,2	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 15{,}5$

Versuch 69. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 44{,}3$ mm;
$Cl_2 = 200{,}0$ mm;
$O_2 = 345{,}4$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	589,7	——
4	593,3	9,00
12	596,7	4,25
27	600,1	2,27
50	603,3	1,39
80	606,4	1,03
130	608,5	0,42
∞	610,8	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 15{,}5$

Versuch 68. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 46{,}4$ mm;
$Cl_2 = 299{,}4$ mm;
$O_2 = 343{,}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	689,3	——
3	692,2	9,67
9	695,0	4,67
20	698,0	2,73
40	701,2	1,60
70	704,4	1,07
120	707,0	0,52
∞	711,3	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 15{,}5$

Die Anfangsgeschwindigkeiten dieser 3 Versuche sind deshalb genau die gleichen, weil zur Extrapolation auf $t = O$ für alle 3 Versuche eine gemeinsame Kurve gezeichnet wurde. Wird das Verhältnis $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ sehr groß, so erfolgt neben der Oxydation in

gewissem Umfange Chlorierung des CCl_3Br[1]) nach:

$$CCl_3Br + Cl_2 = CCl_4 + BrCl.$$

Da diese Reaktion mit keiner Druckänderung verbunden ist, so findet man, wenn neben der Oxydation des CCl_3Br eine Chlorierung stattfindet, eine zu geringe Druckzunahme. Dies zeigte sich bei Versuch 70, wo das Verhältnis $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ ungefähr 6 beträgt.

Versuch 70. $T = 110^0$
$CCl_3Br = 45{,}4$ mm;
$Cl_2 = 300{,}8$ mm;
$O_2 = 49{,}9$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	396,1	——
6	399,4	5,50
21	402,2	1,87
51	404,5	0,77
111	406,9	0,40
∞	407,8	

Bei diesem Versuch war eine Druckzunahme von $\Sigma\Delta p = 22{,}7$ mm zu erwarten. Gefunden wurden jedoch nur eine solche von $\Sigma\Delta p = 11{,}7$ mm. Das Trichlorbrommethan war also nur etwa zur Hälfte oxydiert worden, während daneben zu 50% Chlorierung erfolgte. Beträgt das Verhältnis von $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ dagegen 1, so hat man, wie aus Versuch 68 folgt, nur noch zu etwa 4% Chlorierung. Steigt daher das Verhältnis von $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ nicht wesentlich über 1, so ist die Konzentration des Sauerstoffs praktisch ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

[1]) H. G. Vesper und G. K. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 1455.

d.) Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Versuch 99. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 44{,}8$ mm;
$Cl_2 = 132{,}4$ mm;
$O_2 = 150{,}3$ mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	327,5	——
2	329,6	10,5
8	332,0	4,00
16	334,2	2,75
28	336,4	1,83
46	338,5	1,17
76	341,1	0,87
126	343,9	0,56
206	346,1	0,28

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 15{,}8$

Versuch 100. $T = 110^0$

$CCl_3Br = 45{,}4$;
$Cl_2 = 131{,}3$ mm;
$O_2 = 150{,}4$ mm;
$N_2 = 392{,}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	719,6	——
2	721,6	10,0
8	723,8	3,67
16	726,0	2,75
28	727,9	1,58
46	730,1	1,22
76	732,7	0,87

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 15{,}8$

Enddruck wurde nicht bestimmt.

Zur Extrapolation wurde hier wieder wie im Abschnitt c) für beide Versuche eine gemeinsame Kurve gezeichnet.

Da sich beide Versuche innerhalb der Fehlergrenze nicht voneinander unterscheiden, so ist damit gezeigt, daß Erhöhung des Gesamtdruckes ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

e). Die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Bromchlorid.

Aus dem starken Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit, am Anfang der Versuche war zu schließen, daß irgend ein im Verlaufe der Reaktion entstehendes Produkt einen hemmenden Einfluß haben müßte. Nun hatten Vesper und Rollefson[1]) bei der Chlorierung von CCl_3Br in der Gasphase einen hemmenden Einfluß des Bromchlorids gefunden. Da bei ihren Versuchen

[1]) H. G. Vesper und G. K. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 1455.

außer Chlor auch das Bromchlorid absorbierte, schrieben sie die hemmende Wirkung des BrCl zum größten Teil einem Filtereffekt zu. Dieser Effekt konnte nun bei unseren Versuchen infolge der geeigneten Wahl der Wellenlänge nicht auftreten. Trotzdem wurde auch bei der hier beschriebenen Oxydation des CCl_3Br eine starke Hemmung durch Bromchlorid und zwar proportional der zugesetzten BrCl-Menge gefunden, wie die Versuche 73, 74 und 75 zeigen.

Versuch 73. $T = 110^0$
$BrCl = 12$ mm;
$CCl_3Br = 45{,}1$ mm;
$Cl_2 = 140{,}6$ mm;
$Br_2 = 6{,}7$ mm;
$O_2 = 345{,}9$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	538,3	——
10	542,0	3,70
28	546,0	2,22
53	549,7	1,48
85	553,1	1,06
135	556,4	0,66
∞	560,5	

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 5{,}56$

Versuch 74. $T = 110^0$
$BrCl = 24{,}8$ mm;
$CCl_3Br = 44{,}9$ mm;
$Cl_2 = 144{,}7$ mm;
$O_2 = 345{,}9$ mm;
$Br_2 = 14{,}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	550,3	——
15	553,7	2,27
35	557,2	1,75
65	561,0	1,27
105	564,4	0,85
160	567,4	0,55
∞	571,3	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 2{,}90$

Versuch 75. $T = 110^0$
$BrCl = 49{,}4$ mm.
$CCl_3Br = 45{,}1$ mm;
$Cl_2 = 155{,}4$ mm;
$Br_2 = 35{,}2$ mm;
$O_2 = 344{,}9$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	580,6	——
25	583,7	1,24
60	586,9	0,91
105	590,1	0,71
165	593,9	0,63
245	596,5	0,33
∞	601,0	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 1{,}49$

f). Die Quantenausbeute.

Die Versuche ergaben zunächst qualitativ, daß die chlorsensibilisierte Oxydation des Trichlorbrommethans mit größerer Quantenausbeute verläuft als die im ersten Teil beschriebene bromsensibilisierte Reaktion. Es konnten Quantenausbeuten bis zu 400 Molekülen/hν gemessen werden. Wir haben es also hier mit einer Kettenreaktion mit offener Folge zu tun.

Versuch 79. T = 110°
CCl_3Br = 362,7 mm;
Cl_2 = 128,6 mm;
O_2 = 228,3 mm

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	719,4	——
0,5	722,0	52,0
1,5	724,4	24,0
3,5	728,0	18,0
6	730,9	11,6
10	734,7	9,50
15	738,5	7,60
22	743,0	6,43
32	747,6	4,60

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 102{,}3$

Versuch 78. T = 110°
CCl_3Br = 15,8 mm;
Cl_2 = 131,6 mm;
O_2 = 260,0 mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	407,4	——
4	409,5	5,25
16	411,8	1,92
46	414,1	0,77
∞	415,1	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 9{,}23$

Für Versuch 78 beträgt die Quantenausbeute für die Anfangsgeschwindigkeit $\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 9{,}23$.

QA = 36,8 Moleküle/hν

Die absorbierte Lichtintensität war $J_{abs} = 1{,}71 \cdot 10^{17} h\nu$/Min. und der in der gleichen Zeit gemessene Umsatz $6{,}28 \cdot 10^{18}$ Mol/Min. Auf analoge Weise erhält man für Versuch 79 für $\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 102{,}3$:

$$QA = \frac{6{,}96 \cdot 10^{19}}{1{,}71 \cdot 10^{17}} = 406 \text{ Moleküle/h}\nu$$

g). Der Temperaturkoeffizient.

Versuche bei Temperaturen zwischen 80° und 110° ergaben für je 10° Temperaturerhöhung einen Temperaturkoeffizienten von 1,3 entsprechend einer Aktivierungsenergie von 7,6 kcal für die Gesamtreaktion.

Versuch 88. $T = 80^0$
$CCl_3Br = 45{,}4$ mm;
$Cl_2 = 134{,}0$ mm;
$O_2 = 342{,}6$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	522,0	——
5	524,0	4,00
17	526,4	2,00
40	529,1	1,17
75	531,8	0,77
120	534,2	0,53
190	537,4	0,46
280	540,3	0,32
∞	544,0	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 6{,}61$

Versuch 87. $T = 90^0$
$CCl_3Br = 45{,}1$ mm;
$Cl_2 = 133{,}9$ mm;
$O_2 = 344{,}7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	523,7	——
3	525,5	6,00
8	527,5	4,00
20	529,9	2,00
37	532,0	1,24
59	534,3	1,05
90	536,8	0,81
130	539,4	0,65
200	542,2	0,40
∞	546,0	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 10{,}0$

Versuch 90. $T = 110^0$
$CCl_3Br = 45{,}3$ mm;
$Cl_2 = 133{,}5$ mm;
$O_2 = 343{,}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	522,1	——
2	524,3	11,0
6	526,5	5,50
14	529,3	3,50
25	531,6	2,09
40	533,8	1,47
65	536,3	1,00
∞	544,0	——

Anfangsgeschwindigkeit
$\Delta p/\Delta t \cdot 10 = 15{,}5$

Es wurden auch Versuche bei den Temperaturen 120^0, 130^0 und 140^0 ausgeführt. Sie zeigten jedoch, daß bei diesen Temperaturen neben der Oxydation schon in beträchtlichem Ausmaße Chlorierung stattfindet (bei 130^0 beträgt die Chlorierung bereits etwa

10%), so daß diese Versuche zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht herangezogen werden konnten.

Faßt man die Ergebnisse sämtlicher Versuche zusammen, so kann man die chlorsensibilisierte Phosgenbildung aus Trichlorbrommethan durch die Geschwindigkeitsgleichung beschreiben:

$$\frac{d\,[COCl_2]}{dt} = k \cdot \frac{[J_{abs}]^{1/2}\,[CCl_3Br]^{1/2}}{1 + m \cdot [BrCl]}$$

Diese Beziehung gilt nur für den Anfang der Reaktion. Die genaue Bestimmung des Faktors m stößt auf gewisse Schwierigkeiten, da, wie weiter unten erläutert wird, außer der Bromchloridhemmung auch eine Bromhemmung zu berücksichtigen ist. Beide Effekte lassen sich jedoch nicht ohne weiteres voneinander trennen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Da das Geschwindigkeitsgesetz und die Quantenausbeute der chlorsensibilisierten Oxydation ganz wesentlich anders sind wie bei der bromsensibilisierten Reaktion, so muß auch zum mindesten ein Teil der einzelnen Reaktionsschritte anders sein wie dort. Es sollen im folgenden die Einzelheiten dieser Teilreaktionen, so wie man sie aus den experimentellen Daten herleiten kann, näher besprochen werden.

Die Primärreaktion liegt als photochemischer Prozeß fest und ist analog wie bei der bromsensibilisierten Reaktion:

$$1.\quad Cl_2 + h\nu_{3130} = Cl + Cl.$$

Sieht man von dem unwahrscheinlichen Fall ab, daß die Cl-Atome mit CCl_3Br unter Bildung von CCl_2Br-Radikalen reagieren, so wird man an (1) ansäließend die Reaktion 2 :

$$2.\quad CCl_3Br + Cl = CCl_3 + BrCl$$

und darauf folgend (3) :

$$3.\quad CCl_3 + O_2 = CO_2Cl_3$$

annehmen müssen.

Die einfachste Art, wie es zur Phosgenbildung kommen kann, ist nun ein Zerfall des Peroxydes CO_2Cl_3 in $COCl_2$ und ClO (s. S. 25 ff.) :

4. $CO_2Cl_3 \qquad COCl_2 + ClO$

Um die große Quantenausbeute zu erklären, muß man verlangen, daß ClO sehr leicht mit dem Ausgangsprodukt CCl_3Br reagieren kann, wobei neben Phosgen ein neuer Kettenträger gebildet wird.

Für die starke Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Brom bezw. Bromchlorid sind vor allem die Reaktionen:

5. $ClO + Br_2 = BrO + BrCl$

5a. $ClO + BrCl = BrO + Cl_2$

verantwortlich zu machen. Diese Reaktionen treten auch bei der bromsensibilisierten Reaktion auf. Daneben können aber auch noch andere Reaktionen herlaufen, z. B.:

6. $CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br$

6a. $BrCl + Cl = Cl_2 + Br + 5{,}7$ kcal

6b. $Br_2 + Cl = BrCl + Br + 6{,}0$ kcal.

6a und 6b benötigen keine Aktivierungsenergie, verlaufen also ziemlich schnell. Die Hemmung durch 6, 6a und 6b ist indessen nicht so stark wie die durch 5 und 5a, da nach 6, 6a und 6b Bromatome gebildet werden, die ja nahezu gleichschnell mit CCl_3Br reagieren wie die Cl-Atome. Durch die Br-Atome wird Anlaß zum gleichzeitigen Ablaufen der bromsensibilisierten Oxydation gegeben.

Durch das Hinzukommen der bromsensibilisierten Reaktion wird der Gesamtreaktionsverlauf kompliziert. Nur bei größeren Werten der Quantenausbeute, d. h. Quantenausbeuten, die wesentlich über 4 liegen, kann man den Einfluß der bromsensibilisierten Reaktion auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigen.

Als letzte Reaktion haben wir den Kettenabbruch. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der absorbierten Lichtintensität verläuft, muß der Kettenträger nach einer Reaktion 2. Ordnung verschwinden. Diese Reaktion kann in unserem Falle nicht in einer Rekombination der Chloratome im Dreierstoß bestehen. Die Reaktion ist zwar in bezug auf die Chloratome von der 2. Ordnung, bei Erhöhung des Gesamtdruckes

müßte aber dann eine Verlangsamung der Gesamtreaktion beobachtet werden und zwar proportional $\frac{1}{\sqrt{\text{Gesamtdruck}}}$. Wie die Versuche zeigen, war aber der Gesamtdruck bei der hier beschriebenen Reaktion ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Als Kettenabbruch kommt daher nur eine bimolekulare Reaktion zwischen 2 Radikalen, zwischen Radikal + Cl oder eine ähnliche Reaktion in Frage. Möglich wäre auch die folgende Reaktion:

$$CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 = 2\,CCl_4.$$

Nimmt man eine Kettenabbruchreaktion, bei der sich Tetrachlorkohlenstoff bildet an, so braucht sich dies nicht in einer merklichen Verkleinerung der Druckzunahme zu äußern, denn wegen der ziemlich beträchtlichen Quantenausbeute fällt diese Tetrachlorkohlenstoffbildung gegenüber der Gesamtreaktion nicht ins Gewicht.

Es fragt sich nun, ob man den experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten und die daraus berechnete Aktivierungsenergie von 7,6 kcal einer bestimmten Reaktion zuordnen kann. Infolge des komplizierten Reaktionsverlaufes ist dies nicht ohne weiteres möglich. Man kann jedoch versuchsweise einmal der Reaktion 2 eine Aktivierungsenergie von etwa 5 kcal zuschreiben und zwar ist man dazu aus folgenden Gründen berechtigt: Reaktion 3 besitzt, wie schon im 1. Teil der Arbeit erläutert wurde, höchstens eine Aktivierungsenergie von 1 bis 2 kcal. Für Reaktion 5 als exotherme Austauschreaktion hat man erfahrungsgemäß ebenfalls nur eine kleine Aktivierungsenergie zu erwarten. Die Reaktionen 5a und 5b benötigen, wie oben schon gesagt wurde, keine Aktivierungsenergie ebensowenig der Kettenabbruch, wenn man hier eine Reaktion zwischen zwei Radikalen annimmt. Die Reaktion 2 wäre nun mit etwa 9 kcal endotherm, wenn man wie üblich für die C—Br-Bindung eine Dissoziationsenergie von 60 kcal und für die Br—Cl-Bindung eine solche von 51 kcal annimmt. Da jedoch insgesamt für Reaktion 2 nur eine Aktivierungsenergie von 5 kcal zur Verfügung steht, so muß man annehmen,

daß hier die Abtrennung des Br-Atoms aus dem CCl_3Br-Molekül bereits mit einer Energie von weniger als etwa 56 kcal möglich ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis hatte bereits die im ersten Teil beschriebene Untersuchung der bromsensibilisierten Oxydation des CCl_3Br für die Bindungsenergie der C—Br-Bindung geführt.

Zusammenfassung.

I. Teil.

Die durch Brom sensibilisierte Oxydation des Trichlorbrommethans läßt sich durch die Geschwindigkeitsgleichung darstellen:

$$\frac{d\,[COCl_2]}{dt} = \frac{4\,[J_{abs}]\,[CCl_3Br]}{k + k' \dfrac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}$$

Sie verläuft mit einer maximalen Quantenausbeute von 4 Molekülen/hν. Es gelingt auf Grund der Versuchsergebnisse ein Reaktionsschema aufzustellen, das zu obigem Geschwindigkeitsgesetz führt. Die Werte der beiden Konstanten k und k' werden ermittelt und aus ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmte Aussagen über die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen gemacht.

II. Teil.

Die durch Chlor sensibilisierte Oxydation des Trichlorbrommethans verläuft in wesentlichen Punkten anders, als die durch Brom sensibilisierte Reaktion. Vor allem ist die Quantenausbeute beträchtlich größer. Es konnten Quantenausbeuten bis zu 400 Molekülen/hν gemessen werden. Die Geschwindigkeitsgleichung für den Anfang der Reaktion lautet:

$$\frac{d\,[COCl_2]}{dt} = \frac{k \cdot [J_{abs}]^{1/2}\,[CCl_3Br]^{1/2}}{1 + m \cdot [BrCl]}$$

Auch der Verlauf dieser Reaktion läßt sich im Prinzip deuten. Die Ergebnisse werden mit denen der bromsensibilisierten Oxydation verglichen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1936 bis Ende November 1937 im „Institut für physikalische Chemie“ der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H-J. Schumacher ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die Überlassung des Themas, die ständige Förderung meiner Arbeit und das mir persönlich entgegengebrachte Interesse zu großem Danke verpflichtet.

LEBENSLAUF.

Am 7. November 1912 wurde ich als Sohn des Justizsekretärs Wilhelm Franke und seiner Ehefrau Maria geb. Kratz zu Wiesbaden geboren. Nach vierjährigem Besuch der Mittelschule wurde ich in das städtische Reform-Realgymnasium zu Wiesbaden aufgenommen und trat nach drei Jahren mit Abschluß der Quarta in die Untertertia der städtischen Oberrealschule über, um an dieser Anstalt Ostern 1932 die Reifeprüfung abzulegen. Nach vorübergehender praktischer Tätigkeit studierte ich von Wintersemester 1932/33 bis einschließlich Wintersemester 1937/38 an der Universität Frankfurt am Main Chemie. (II. Verbandsexamen Ende Februar 1936).

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren K. F. Bonhoeffer, W. Borsche, J. v. Braun, v. Girsewald, G. Hahn, W. Jander, A. Magnus, K. W. Meißner, Nacken, A. Schmidt, H-J. Schumacher und R. Schwarz.

Willy Franke.